

(54) PRODUCTION OF CARBON CLUSTER

(11) 5-294605 (A) (43) 9.11.1993 (19) JP

(21) Appl. No. 4-128007 (22) 22.4.1992

(71) TAKASAGO SEISAKUSHO K.K. (72) AKIRA HASEGAWA

(51) Int. Cl^s. C01B31/02

PURPOSE: To easily obtain a carbon cluster with a simple apparatus by discharging with a carbon-containing electrode in water or by discharging with the electrode in a carbon-containing solution.

CONSTITUTION: A pair of carbon-containing electrically conductive electrodes such as graphite are placed in a solution of e.g. water in a state facing to each other and connected to a power source of 100V to 2kV provided with a capacitor having a capacitance of several μ F to several hundred μ F. The electrodes are mechanically approached and made to contact and separate to generate electric discharge and obtain a dispersion liquid having black color. Fine particles are exclusively separated from the dispersion by filtration or centrifugal separation to obtain carbon cluster having particle diameter of $\leq 10^{-7}$ m or a substance containing the carbon cluster.

(54) SELECTIVE CONVERSION OF HIGH-MOLECULAR WEIGHT FULLERENE TO C₆₀

(11) 5-294606 (A) (43) 9.11.1993 (19) JP

(21) Appl. No. 4-119947 (22) 15.4.1992

(71) IDEMITSU KOSAN CO LTD (72) KAZUYOSHI SHIGEMATSU

(51) Int. Cl^s. C01B31/02

PURPOSE: To provide a process for converting a less important high-molecular weight fullerene having carbon atoms of ≥ 70 (C₇₀₊) into more useful fullerene C₆₀ in high selectivity and efficiency.

CONSTITUTION: High molecular weight fullerene having carbon atoms of ≥ 70 and a closed shell structure is hydrogenated under a hydrogen pressure of 30-180 kg/cm²G at 80-240°C in the presence of a hydrogenation catalyst and the obtained hydrogenation product is dehydrogenated to effect selective conversion of the high-molecular weight fullerene into C₆₀ fullerene.

(54) PRODUCTION OF METAL-CONTAINING ACTIVATED CARBON

(11) 5-294607 (A) (43) 9.11.1993 (19) JP

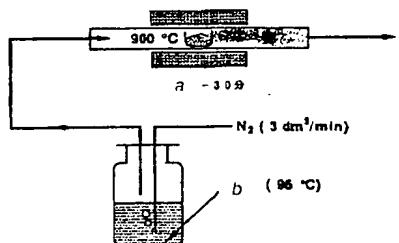
(21) Appl. No. 4-94118 (22) 14.4.1992

(71) OSAKA GAS CO LTD(2) (72) HAJIME YASUDA(1)

(51) Int. Cl^s. C01B31/08, C01B31/10

PURPOSE: To enable selective adsorption of medium-sized molecule and large-sized molecule by mixing a pitch having low softening point with a metallic compound and subjecting the obtained calcination raw material having low softening point to carbonization treatment and activation treatment.

CONSTITUTION: A low-softening pitch having a softening point of 60-150°C is mixed with 0.1-10wt.% of a metal component such as t-butylmagnesium chloride. The mixture is dissolved in benzene, etc., and the solvent is distilled off to obtain a homogeneous mixture. A calcination raw material having low softening point is produced by melting the mixture at 200-300°C in an inert gas atmosphere. The obtained calcination raw material is carbonized by increasing the temperature from 200°C to 900°C at a heating rate of 10°C/min in nitrogen atmosphere. The carbonized product is activated at 900°C for about 30min in a steam-saturated nitrogen gas flow supplied at a rate of 3L/min to obtain a metal-containing activated carbon having a mesopore ratio of 10-99% in an activation yield of $\geq 20\%$.



(a): reaction time - 30min. (b): water (95°C)

31may01 13:21:34 User015070 Session D6436.1
Sub account: KOD9B.001APC-CSP

FILE AKTRA.DOC

*****ENGLISH ABSTRACTS FOR JP 5294605 AND JP 1045408*****

SYSTEM:OS - DIALOG OneSearch

File 347:JAPIO OCT 1976-2001/JAN(UPDATED 010507)
(c) 2001 JPO & JARIO

*File 347: JARIO data problems with year 2000 records are now fixed.
Alerts have been run. See HELP NEWS 347 for details.

File 351:Derwent WPI 1963-2001/UD,UM &UP=200129
(c) 2001 Derwent Info Ltd

*File 351: Price changes as of 1/1/01. Please see HELP RATES 351.
72 Updates in 2001. Please see HELP NEWS 351 for details.

Set	Items	Description
---	---	-----
?s pn=jp 5294605		
	S1	2 PN=JP 5294605
?ss s1 and pd=931109		
	2	S1
S2	8833	PD=931109
S3	2	S1 AND PD=931109

3/7/1 (Item 1 from file: 347)
DIALOG(R) File 347:JAPIO
(c) 2001 JPO & JARIO. All rts. reserv.

04302905

PRODUCTION OF CARBON CLUSTER

PUB. NO.: 05-294605 [*JP 5294605* A]
PUBLISHED: November 09, 1993 (*19931109)*

INVENTOR(s): HASEGAWA AKIRA

APPLICANT(s): TAKASAGO SEISAKUSHO KK [000000] (A Japanese Company or
Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 04-128007 [JP 92128007]

FILED: April 22, 1992 (19920422)

ABSTRACT

PURPOSE: To easily obtain a carbon cluster with a simple apparatus by discharging with a carbon-containing electrode in water or by discharging with the electrode in a carbon-containing solution.

CONSTITUTION: A pair of carbon-containing electrically conductive electrodes such as graphite are placed in a solution of e.g. water in a state facing to each other and connected to a power source of 100V to 2kV provided with a capacitor having a capacitance of several .mu.F to several hundred .mu.F. The electrodes are mechanically approached and made to contact and separate to generate electric discharge and obtain a dispersion liquid having black color. Fine particles are exclusively separated from the dispersion by filtration or centrifugal separation to obtain carbon

cluster having particle diameter of <=10^{(sup -7)m} or a substance containing the carbon cluster.

3/7/2 (Item 1 from file: 351)
DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009698805

WPI Acc No: 1993-392358/*199349*

Small grain size carbon@ cluster prodn. - by discharging carbon-contg. electrodes in water or in carbon-contg. soln.

Patent Assignee: TAKASAGO SEISAKUSHO (TAKA-N)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5294605	A	19931109	JP 92128007	A	19920422	199349 B

Priority Applications (No Type Date): JP 92128007 A 19920422

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 5294605	A	3		C01B-031/02	

Abstract (Basic): JP 5294605 A

Carbon cluster or material contg. carbon cluster is produced by discharging C contg. electrodes in water or by discharging in C contg. soln..

USE/ADVANTAGE - Carbon cluster can be produced by very simple appts.. The cluster has a small grain dia.. From the cluster, hard and smooth film can be produced. The film is used as protection membrane.

In an example, conductive electrodes (such as graphite) were set up against each other in water. The electrodes were joined to an electric source of peak current. By bringing the electrodes close, discharge occurred in water. After the discharge the electrodes were detached, or electric source was cut. By repeating the operation, C cluster was produced by discharche. Electrodes were set up against each other in the soln. with controlling the distance. It was joined to a condensor. High pressure pulse was applied to the electrodes, and arc was prodcued. By the pulse discharge, carbon cluster was produced.

Dwg.0/0

Derwent Class: E36; J03; L02

International Patent Class (Main): C01B-031/02

```
?ss pn=jp 1045408 and pd=980217
S4      2  PN=JP 1045408
S5      12173 PD=980217
S6      0  PN=JP 1045408 AND PD=980217
```

```
?ss an=jp 1045408
S8      0  AN=JP 1045408
```

?e au=matsuda s

```
Ref  Items  Index-term
E1      2  AU=MATSUDA RYUTA
E2      10  AU=MATSUDA RYUTARO
```

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開平5-294605

(43)公開日 平成5年(1993)11月9日

(51)Int.Cl.⁵
C 01 B 31/02

識別記号 庁内整理番号
101 Z

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全3頁)

(21)出願番号 特願平4-128007

(22)出願日 平成4年(1992)4月22日

(71)出願人 591031485

株式会社高砂製作所
神奈川県川崎市高津区二子653

(72)発明者 長谷川 彰

神奈川県川崎市高津区二子六五三 株式会
社高砂製作所内

(54)【発明の名称】 カーボンクラスタの製造方法

(57)【要約】

【目的】 カーボンを構造の異なるクラスタに変性した
微粒子を得る。

【構成】 溶液中に対向する電極を入れ、非常に狭い間
隔でパルス放電を行いカーボンクラスタを製造する方法
である。

【特許請求の範囲】

炭素を含む電極による水中の放電、または炭素を含む浴液中で放電を行いカーボンクラスターまたはカーボンクラスターを含む物質を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、炭素からカーボンクラスターを製造し、このクラスターを含む分散液の凝固点の低下や、蒸発しにくい性質を利用したり、このクラスターを電析して薄膜を生成し、硬質で平滑な薄膜の性質を利用し、保護膜などの用途に使用するものである。

【0002】

【従来の技術】カーボンクラスターの製造は、低圧下の気中放電やプラズマ加热、化学的気相成長、火薬や核爆発などの爆発による方法などがある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】カーボンクラスターの製造装置は大掛かりで管理も難しく、生成される粒子の大きさも保護膜とするには大きすぎる場合が多く、簡単な装置で極めて微細な炭素微粒子を製造する方法が求められていた。

【0004】

【作用】水中で炭素を電極として直流放電を行い炭素コロイドを製造する方法はブレデッヒ、スウェードベリの方法として古くから知られている。しかし、当時使用していた電池の性能と電流制限用の直列抵抗が挿入されていてから推測し、多くても10A程度の放電電流であったと推測される。このような、低い電流では、電極を放電加工したと同様の原理で、電極そのものがそのまま微粒子となって浴液中に分散するだけである。本発明はこの目的と異なり、電極の炭素と構造の異なる炭素微粒子を製造することを目的とする。電極間に加える電圧を上昇し、さらにコンデンサの放電電流などをを利用して放電電流を増加させてパルス状放電を行うと電極が消耗し、黒色の懸濁液が得られる。この懸濁液をろ過すると、ほぼ透明な分散液が得られる。この分散液を蒸発によって水を取り除き顯微鏡で観察すると、透明な結晶状の物質が観察される。さらに、この分散液を利用して、すでに出来済みの方法で電析を行うと透明な硬質皮膜を得ることも可能である。この方法で得られた膜は透明で平滑であり、撥水性を持つ。電析の様子から、得られた微粒子は正の電荷を持つと推測され、すでに知られている炭素コロイドの電荷とは逆の性質を持つ。このような事実から推測すると、局部的な放電によって高温となった炭素の微粒子が電気分解などによって発生したガスの膨張によって水から圧力を受けながら高速に移動し急冷却される瞬間に、一部の炭素が準安定相であるダイアモンド相などの異なる相に変化したと考えられる。この場合、陽極側に発生した酸素は炭素微粒子を燃焼させ、陰極側に発生した水素は還元する作用を持つ、これらのが

スが放電直後は活性がありこれが炭素の相変化に対するどのような作用を持つかは不明であるが、圧力と温度だけでは得られない特別の効果を与え、相変化を容易にしているか、電極または電極近傍の炭素が、電気分解で発生した水素と反応し、活性化した炭化水素による気相の中間体を経て準安定相に転移したとも考えられる。分散媒を水ではなく、無機質の物質を溶解させたり、有機質に変更しても同様なことが可能である。傾向としては直鎖のアルコールなどの類では、ろ過した後の分散液の色は透明になる傾向があるが、ベンゼンやトルエン、シクロヘキサンなどの芳香族化合物では黄から青系統の固有の色を持つ。また蒸発によって過度に濃縮した分散液を顕微鏡によって観察すると、細長いポリマー状のものが観察される場合もある。この着色した物質はC₆₀やその類似の構造を持つカーボンクラスターまたはその化合物を含むものか、分散媒が重合などによって変性したものかは未確認である。

【0005】

【実施例】水などの浴液中に、例えばグラファイトのような炭素を含む導電性電極を対向させ、この電極をコンデンサなどによってピーク電流の供給能力のある電源に接続する。この状態で対向する電極を機械的に近づけると互いの電極が接触する直前に水中で放電を起こす。放電した後は機械的に対向する電極の距離を離すか、または電気的に電源を遮断する。電極に接続した電源は電流制限特性があると、ピーク電流の流れた後に電流を容易に遮断できるし、不用な電流を減少させることができる。電流を遮断したら再びコンデンサに規定の電圧を充電し、上記と同様な動作を行い再び放電を起こしこれを繰り返す。このとき、電極間に加わる一回あたりのエネルギーはコンデンサに充電した電圧をV、コンデンサの容量をCとすると $CV^2/2$ となる。実用的な数値の目安はコンデンサの容量が $100\mu F$ から数 $1000\mu F$ 、電圧は100Vから2kVの値となる。機械的な電流の開閉を取らない方法として、電極間距離を微細に調整できる機構によって電極を対向させ、コンデンサに接続する。このコンデンサを充電装置に接続し、充電が終了した時点で電極に直列または並列に接続した高電圧発生器によって高圧パルスを加えてアーケーを発生させ、このアーケー放電をトリガーとしてコンデンサを放電する方法や、サイリスタなどの半導体スイッチによってコンデンサの電荷を放電し同様な作用を行うことも可能であり、これらの方はすでに知られているYAGレーザー励起用ランプの通電方法と同様である。この方法では、電流のピーク値とを任意に制御できしかも、電流の維持時間をPFNによって変化できるので、相転換の効率の条件で放電が可能である。電極間隔は、電極の消耗と連動して自動調整すると連続して安定な放電を維持することが可能となる。放電によって生成した炭素が放電を不安定にする場合は、放電中に分散液をろ過しながら放電を維持し、サ

イズの大きい黒鉛構造の物質を除去する方法もある。このようにして水中で放電して得られる分散液は黒色の懸濁液となる。この液をろ過または遠心分離器などによって微粒子だけを分離した分散液を得る。この分散液を蒸溜した場合の残差を電荷によって分離することも可能である。この分散液に含まれるカーボンクラスタの粒径は10⁻⁷m以下であると推定される。この場合、あらかじめ溶液に不純物を溶解または分散することにより、意識的に不純物を含むカーボンクラスタを生成することも可能である。さらに、作用の項で述べたように分散媒を水以外の溶液にしても同様な目的が得られるがクラスタ生成の効率に影響があるかの評価は明確にできなかった。また、芳香族を分散媒とした場合は溶液が着色し、乾燥す

ると粘性のある非系統の物質が残り、この中にも透明なクラスターも残留する。この着色がC₆₀などのダイヤ構造以外のクラスター成分を含むことによるものかは未確認である。

【0006】

【発明の効果】本発明によると、非常に簡単な装置で容易にカーボンクラスタを生成することが可能となり、しかもクラスタの粒径も極めて小さく、硬質皮膜の生成方法としてすでに出版済みの方法により平滑で透明な撥水性のある薄膜を得ることが可能である。さらに、メッキ液に界面活性剤などと共に分散して分散メッキを行い金属と共に折ることも可能である。